

氏 名	国下 敦史
学位の種類	博士（理学）
学位記番号	第 5301 号
学位授与年月日	平成 21 年 3 月 24 日
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 1 項該当者
学位論文名	Studies on Synthesis and Reactivity of Mononuclear Copper Active-oxygen Complexes (単核銅活性酸素錯体の合成と反応性に関する研究)
論文審査委員	主 査 教授 森本 善樹 副 査 教授 岡田 恵次 副 査 准教授 小寄 正敏 副 査 大阪大学教授 伊東 忍

論文内容の要旨

本論文は単核銅活性酸素錯体の合成と反応性に関する研究について述べており、緒論および五つの章から構成されている。緒論では、本研究を行った目的および研究の背景、ならびに各研究内容の要旨について述べている。第一章では、ピリジルメチルアミン系三座配位子のピリジン環の 6 位に各種置換基(H, Me, Ph)を導入した三座配位子やキノリルメチルアミン三座配位子を用いて銅(I)錯体を調製し、それらの構造や分光学的特性および分子状酸素との反応性について検討した結果を述べている。第二章では、ピリジルメチルアミン系 3 座配位子を用いて調製した銅(II)錯体と過酸化水素との反応をアセトン中で検討した。その結果、アセトン分子と過酸化水素を取り込んだ新規な単核銅(II)アルキルペルオキシ錯体が得られた。配位子のピリジン環の 6 位にフェニル基を導入した銅(II)錯体を用いた場合には、ここから芳香族水酸化反応が効率よく進行したのに対して、単純なビスピリジルメチルアミン配位子を用いた場合にはアセトンの Baeyer-Villiger 型酸化反応が進行することを明らかにした。第三章では、ピリジルメチルアミン系三座配位子のピリジン環の 6 位に嵩高いフェニル基を導入した配位子を用いて調製した銅(II)錯体とクメンヒドロペルオキシドとの反応により生成する単核銅(II)クミルペルオキシ錯体の反応性について検討した。その結果、クミルペルオキシ錯体は O-O 結合の均等開裂を経て反応が進行し、単核銅(II)オキシラジカル錯体とクミルオキシラジカルが生成している事がわかった。さらに、外部基質との反応について速度論的に検討したところ、基質の C-H 結合を活性化する事を明らかにした。第四章では、TPA 配位子のピリジン環の 6 位に立体的に嵩高いフェニル基を導入した一連の配位子を合成し、それらを用いて調製した銅(II)錯体の構造や分光学的特性および過酸化水素との反応について詳細に検討を行った。その結果、銅中心に及ぼす置換基の立体的効果や電子の効果から銅錯体の構造や過酸化水素との反応性を制御できることを明らかにした。第五章では、1,5-ジアザシクロオクタン骨格の側鎖にピリジエチル基やフェネチル基を導入した新規な三座配位子を合成し、これらを用いて銅(I)錯体を調製し、銅(I)錯体の構造や物性および分子状酸素との反応性について検討を行った。その結果、今まで報告例のなかった四配位テトラヘドラル構造を有する新規なエンドオン型のスーパーオキシ錯体が生成する事を明らかにした。さらに、このものから配位子側鎖のベンジル位の水酸化反応が進行する事がわかった。このような結果はドーパミン β モノオキシゲナーゼやペプチジルグリシン α ハイドロキシレイティングモノオキシゲナーゼの酵素活性中心の構造や反応性に対して重要な知見を与えた。

論文審査の結果の要旨

本論文は単核銅活性酸素錯体の合成と反応性に関する研究をまとめたものであり、緒論および五つの章から構成されている。緒論では、本研究を行った目的および研究の背景、ならびに各研究内容の要旨について述べている。第一章では、ピリジルメチルアミン系三座配位子のピリジン環の 6 位に各種置換基(H, Me, Ph)を導入した三座配位子やキノリルメチルアミン三座配位子を用いて銅(I)錯体を調製し、それらの構造や分光学的特性および分子状酸素との反応性について検討した結果を述べている。第二章では、ピリジルメチルアミン系 3 座配位子を用いて調製した銅(II)錯体と過酸化水素との反応をアセトン中で検討し、アセトン分子と過酸化水素を取り込んだ新規な単核銅(II)アルキルペルオキシ錯体が得られることを見出した。配位子のピリジン環の 6 位にフェニル基を導入した銅(II)錯体を用いた場合には、ここから芳香族水酸化反応が効率よく進行したのに対して、単純なビスピリジ

ルメチルアミン配位子を用いた場合にはアセトンの **Baeyer–Villiger** 型酸化反応が進行することを明らかにした。第三章では、ピリジン環の 6 位にフェニル基を導入した三座配位子を用いて調製した銅(II)錯体とクメンヒドロペルオキシドとの反応により生成する、銅(II)クミルペルオキシ錯体の反応性について述べている。その結果、クミルペルオキシ錯体は O–O 結合の均等開裂を経て反応が進行し、単核銅(II)オキシラジカル錯体の生成を確認し、このものから C–H 結合の酸化反応を誘起することを明らかにしている。第四章では、TPA 配位子のピリジン環の 6 位に数の異なるフェニル基を導入した一連の四座配位子を合成し、それらを用いて調製した銅(II)錯体の構造や分光学的特性および過酸化水素との反応性について述べている。その結果、フェニル基の数を変えることで、銅錯体の構造や過酸化水素との反応性を制御できることを明らかにしている。第五章では、1,5-ジアザシクロオクタン骨格の側鎖にピリジルエチル基やフェネチル基を導入した新規な三座配位子を合成し、これらを用いて銅(I)錯体を調製し、銅(I)錯体の構造や物性および分子状酸素との反応性について検討を行っている。その結果、今まで報告例のなかった四配位テトラヘドラル構造を有する新規なエンドオン型のスーパーオキシ錯体の生成を確認し、このものから配位子側鎖のベンジル位の水酸化反応が進行する事を明らかにしている。以上、本論文では、各種単核銅活性酸素錯体の合成と反応性について多くの重要な情報を明らかにしている。このような結果は、銅含有酵素活性中心における活性酸素中間体の生成機構について重要な知見を与えるものと期待される。よって、博士(理学)の学位を授与するに十分な内容であると判断した。